

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-171122

(43)Date of publication of application : 26.06.1998

---

(51)Int.Cl. G03F 7/039  
G03F 7/30  
H01L 21/027

---

(21)Application number : 08-335603

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 16.12.1996

(72)Inventor : MAEDA KATSUMI  
IWASA SHIGEYUKI  
NAKANO KAICHIRO  
HASEGAWA ETSUO

---

(54) CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE PHOTORESIST COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a chemical amplification type photoresist compsn. maintaining transparency, dry etching resistance and adhesion to a substrate and excellent in resolution and solubility to a developer and to provide a pattern forming method using the photoresist compsn.

SOLUTION: This photoresist compsn. contains at least a resin having acid-decomposable groups which are decomposed by the action of an acid and increase the solubility of the resin to an aq. alkali soln. and a photo-acid generating agent which generates the acid by exposure. The acid-decomposable groups are represented by the formula, wherein R1 is 6-10C divalent hydrocarbon having cyclic hydrocarbon and R2 is H, 1-4C alkyl or acyl.



---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.12.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2943740

[Date of registration] 25.06.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 1 0 - 1 7 1 1 2 2

(43)公開日 平成 1 0 年 ( 1 9 9 8 ) 6 月 2 6 日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G03F 7/039	601		G03F 7/039	601
7/30			7/30	
H01L 21/027			H01L 21/30	502 R

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 1 6 頁)

(21)出願番号 特願平 8 - 3 3 5 6 0 3

(22)出願日 平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 1 2 月 1 6 日

(71)出願人 0 0 0 0 0 4 2 3 7

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号

(72)発明者 前田 勝美

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

(72)発明者 岩佐 繁之

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

(72)発明者 中野 嘉一郎

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

(74)代理人 弁理士 若林 忠

最終頁に続く

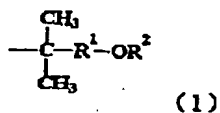
(54)【発明の名称】化学増幅型フォトリソスト組成物およびそれを用いたパターン形成方法

## (57)【要約】

【課題】 透明性、ドライエッチング耐性、基板密着性を維持し、解像度および現像液に対する溶解性に優れた化学増幅型フォトリソスト組成物およびそれを用いたパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも酸の作用により酸分解性基が分解しアルカリ水溶液への溶解度が增大する樹脂と、露光により酸を発生する光酸発生剤を含有する化学増幅型フォトリソスト組成物において、前記樹脂構造中の酸の作用により分解する酸分解性基が下記一般式 ( 1 ) で表されることを特徴とする。

【化 1】

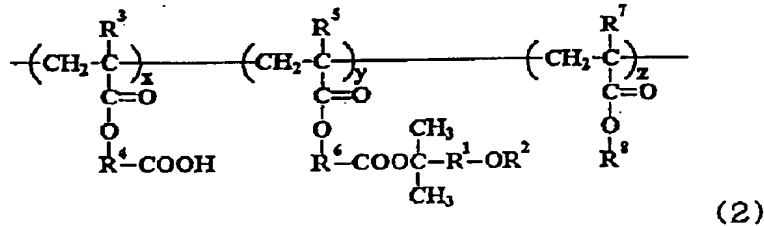
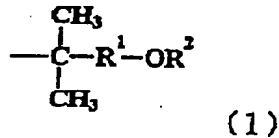


(上式において、 $\text{R}^1$  は梨式炭化水素基を有する炭素数 6 ~ 1 0 の 2 価の炭化水素基、 $\text{R}^2$  は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基あるいはアシル基を表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも酸の作用により酸分解性基が分解しアルカリ水溶液への溶解度が増大する樹脂と、露光により酸を発生する光酸発生剤を含有する化学増幅型フォトレジスト組成物において、前記樹脂構造中の酸の作用により分解する酸分解性基が下記一般式(1)で表されることを特徴とする化学増幅型フォトレジスト組成物。

【化1】

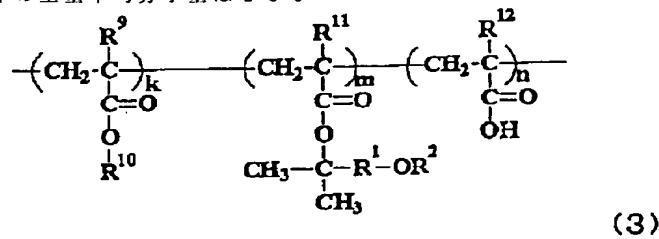


(上式において、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^7$ は、水素原子あるいはメチル基を表し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^6$ は有橋環式炭化水素基を有する炭素数7～13の2価の炭化水素基、 $\text{R}^4$ は水素原子あるいは炭素数1～10の炭化水素基を表す。 $x+y+z=1$ 、 $x$ は0～1、 $y$ は0.1～1、 $z$ は0～0.9を表す。また、重合体の重量平均分子量は100

0～500000である。)

【請求項3】 前記樹脂成分が下記一般式(3)で表される樹脂である請求項1記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

【化3】



(上式において、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ は、水素原子あるいはメチル基を表し、 $\text{R}^{10}$ は炭素数7～10の有橋環式炭化水素基を表す。 $k+m+n=1$ 、 $k$ は0.1～1、 $m$ は0.1～1、 $n$ は0～0.9を表す。また、重合体の重量平均分子量は1000～500000である。)

【請求項4】 樹脂成分を70～98.8重量部、光酸発生剤を0.2～30重量部含有する請求項1ないし3のうちいずれか1項に記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

【請求項5】 請求項1ないし4のうちいずれか1項に記載のフォトレジスト組成物を被加工基板上に塗布し、プリベーク後、180nm～220nmの波長の光で露光し、次いでベークを行った後に現像して、レジストパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項6】 露光光がArFエキシマレーザ光である請求項5記載のパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子製造における微細加工に用いられる化学増幅型フォトレジスト組成物およびパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスに代表されるハーフミクロオーダーの微細加工を必要とする各種電子デバイス製造の分野では、デバイスのより一層の高密度、高集積化の要求が高まっている。そのため、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィー技術に対する要求が益々厳しくなっている。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光の短波長化が知られている。例えば64Mビットまでの集積度のDRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー)の製造には、高圧水銀灯のi線(波長=3

65 nm) が光源として使用されてきた。256 Mビット (加工寸法が 0.25  $\mu$ m 以下) DRAM の量産プロセスには、i 線にvariより短波長の KrF エキシマレーザ (波長 = 248 nm) の露光光源としての利用が現在積極的に検討されている。しかし、さらに微細な加工技術 (加工寸法が 0.18  $\mu$ m 以下) を必要とする 1 G ビット以上の集積度をもつ DRAM の製造には、より短波長の光源が必要とされており、特に ArF エキシマレーザ (193 nm) を用いたフォトリソグラフィの利用が最近考えられている [Donald C. Hoffbauer, Journal of Photopolymer Science and Technology, 9 巻 (3 号), 387 頁 ~ 397 頁 (1996 年)]。このため ArF 光を用いたフォトリソグラフィに対応するレジストの開発が望まれている。この ArF 露光用レジストは、レーザ発振の原料であるガスの寿命が短いこと、レーザ装置自体が高価である等々から、レーザのコストパフォーマンスの向上を満たす必要がある。このため、加工寸法の微細化に対応する高解像性に加え、高感度化への要求が高い。レジストの高感度化の方法として、感光剤である光酸発生剤を利用した化学増幅型レジストがよく知られており、例えば代表的な例としては、特開平 2-27660 号公報には、トリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアセナートとポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシ- $\alpha$ -メチルスチレン) の組み合わせからなるレジストが記載されている。化学増幅型レジストは現在 KrF エキシマレーザ用レジストに広く用いられている [例えば、ヒロシ イトー, C. Grant Wilson, アメリカン・ケミカル・ソサイエティ・シンポジウム・シリーズ 242 巻, 11 頁 ~ 23 頁 (1984 年)]。化学増幅型レジストの特徴は、含有成分である、光酸発生剤から光照射により発生したプロトン酸が、露光後の加熱処理によりレジスト樹脂等と酸触媒反応を起こすことである。このようにして光反応効率 (一光子あたりの反応) が 1 未満の従来のレジストに比べて飛躍的な高感度化を達成している。現在では開発されるレジストの大半が化学増幅型であり、露光光源の短波長化に対応した高感度材料の開発には、化学増幅機構の採用が必須となっている。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ArF エキシマレーザに代表される 220 nm 以下の短波長光を用いたリソグラフィの場合、微細パターンを形成するための化学増幅型フォトレジストの樹脂成分には従来の材料では満足できない新たな特性、すなわち、220 nm 以下の露光光に対する高透明性とエッチング耐性が必要とされている。g 線 (438 nm)、i 線 (365 nm)、KrF エキシマレーザ (248 nm) を用いる従来のリソグラフィにおいては、フォトレジスト組成物

の樹脂成分はノボラック樹脂あるいはポリ (p-ビニルフェノール) 等構造単位中に芳香環を有する樹脂が利用されており、この芳香環のドライエッチング耐性により樹脂のエッチング耐性を維持できた。しかし、芳香環を有する樹脂は 220 nm 以下の波長の光に対する光吸収が極めて強い。そのため、レジスト表面で大部分の露光光が吸収され、露光光が基板まで透過しないため、微細なレジストパターン形成ができない。このため従来樹脂をそのまま 220 nm 以下の短波長光を用いたフォトリソグラフィに適用できない。したがって、芳香環を含まずかつエッチング耐性を有し、220 nm 以下の波長に対して透明な樹脂材料が切望されている。ArF エキシマレーザ光 (193 nm) に対し透明性をもち、なおかつドライエッチング耐性をもつ高分子化合物として、脂環族高分子であるアダマンチルメタクリレート単位をもつ共重合体 [武智ら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・アンド・サイエンス・アンド・テクノロジー (Journal of Photopolymer Science and Technology), 5 巻 (3 号), 439 頁 ~ 446 頁 (1992 年) やイソボルニルメタクリレート単位をもつ共重合体 [R. D. Allen (R.D. Allen) ら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー (Journal of Photopolymer Science and Technology), 8 巻 (4 号), 623 頁 ~ 636 頁 (1995 年)、および 9 巻 (3 号), 465 頁 ~ 474 頁 (1996 年)]、あるいはメンチルメタクリレート単位をもつ共重合体 [信田ら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー (Journal of Photopolymer Science and Technology), 9 巻 (3 号), 457 頁 ~ 464 頁 (1996 年)] 等が提案されている。そしてこのような樹脂においては、露光により発生した酸の作用により分解し、露光前後での現像液に対する溶解速度差を発現し得るモノマーとして、t-ブチル基やテトラヒドロピラニル基のような酸分解性基 (保護基) を有するメタクリレートエステルが用いられている。そして、露光部と未露光部の現像液に対する溶解速度差が大きいほど溶解コントラストが大きくなり、微細パターンの形成が可能となる。

【0004】しかし、前者の酸分解性基に用いられている t-ブチル基やテトラヒドロピラニル基は、溶解阻止能が低く (露光前後での溶解速度差が小さく)、また基板への密着性が低い欠点を有する。

【0005】このため、220 nm 以下の光を用いたリソグラフィに用いられる化学増幅型フォトレジスト組成物においては、220 nm 以下の光に対する透明性が高く、エッチング耐性が高く、かつ露光前後の溶解度差が大きい保護基を有し、かつ基板密着性の向上した新しいフォトレジスト材料が切望されている。

【0006】本発明は上記事情に鑑みなされたもので 220 nm 以下の露光光、特に 180 nm 以上 220 nm

10

20

30

40

50

以下の露光光を用いたリソグラフィに用いられる化学増幅型フォトレジスト組成物において透明性、ドライエッチング耐性、基板密着性を維持し、さらに解像度、および現像液に対する溶解性に優れた化学増幅型フォトレジスト組成物を提供することを目的とする。

【0007】

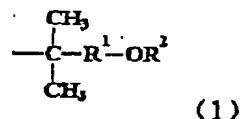
【課題を解決するための手段】前記の目的は以下の手段によって達成される。

【0008】すなわち、本発明は、少なくとも酸の作用により酸分解性基が分解しアルカリ水溶液への溶解度が増大する樹脂と、露光により酸を発生する光酸発生剤を含有する化学増幅型フォトレジスト組成物において、前記樹脂構造中の酸の作用により分解する酸分解性基が下記一般式(1)で表されることを特徴とする化学増幅型

フォトレジスト組成物

【0009】

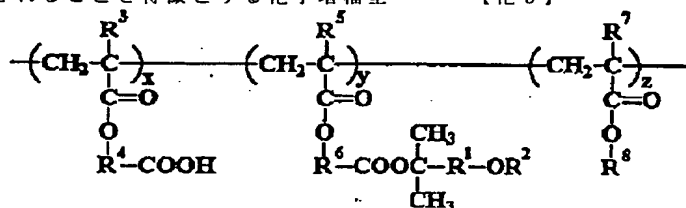
【化4】



(上式において、 $\text{R}^1$  は環式炭化水素基を有する炭素数6～10の2価の炭化水素基、 $\text{R}^2$  は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、あるいはアシル基を表す。)を提案するものであり、前記樹脂成分が下記一般式(2)で表される樹脂であること、

【0010】

【化5】



(2)

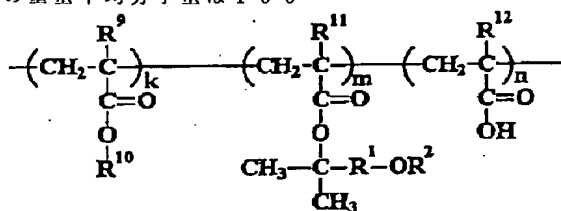
(上式において、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^7$  は、水素原子あるいはメチル基を表し、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^6$  は有橋環式炭化水素基を有する炭素数7～13の2価の炭化水素基、 $\text{R}^1$  は水素原子あるいは炭素数1～10の炭化水素基を表す。 $x+y+z=1$ 、 $x$ は0～1、 $y$ は0.1～1、 $z$ は0～0.9を表す、また、重合体の重量平均分子量は100

0～500000である。)

前記樹脂成分が下記一般式(3)で表される樹脂であること、

【0011】

【化6】



(3)

(上式において、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$  は、水素原子あるいはメチル基を表し、 $\text{R}^{10}$  は炭素数7～10の有橋環式炭化水素基を表す。 $k+m+n=1$ 、 $k$ は0.1～1、 $m$ は0.1～1、 $n$ は0～0.9を表す。また、重合体の重量平均分子量は1000～500000である。)前記樹脂成分を70～98.8重量部、光酸発生剤を0.2～30重量部含有することを含む。

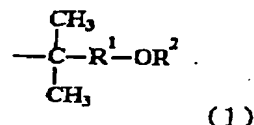
【0012】また、本発明は、前記フォトレジスト組成物を被加工基板上に塗布し、プリベーク後、189nm～220nmの波長の光で露光し、次いでベークを行った後に現像して、レジストパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法を提案するものであり、前記露光光がArFエキシマレーザ光であることを含む。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物は、酸の作用により分解する酸分解性基が下記一般式(1)で表される樹脂を使用するものである。

【0014】

【化7】



上式において、 $\text{R}^1$  は環式炭化水素基を有する炭素数6～10の2価の炭化水素基であるが、具体的には、シクロヘキサンジイル基、メチルシクロヘキサンジイル基、1-イソプロピル-4-メチルシクロヘキサン-4、7

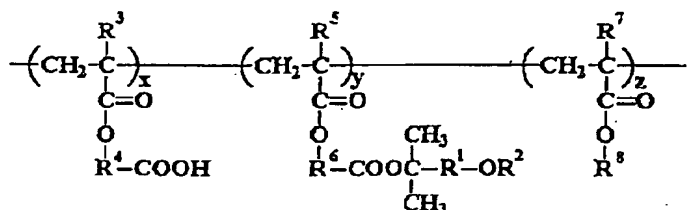
ージル基、ノルボルナンジイル基等が挙げられる。

【 0 0 1 5 】  $R^1$  は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。あるいはアシル基具体的には、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等が挙げられる。

【 0 0 1 6 】 一般式 ( 1 ) で示される酸分解性基を有する樹脂の具体的な例としては、一般式 ( 2 )、あるいは一般式 ( 3 ) で表される樹脂が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【 0 0 1 7 】

【 化 8 】



( 2 )

上式において、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^7$  は、水素原子あるいはメチル基を表す。また  $R^4$ 、 $R^6$  は有橋環式炭化水素基を有する炭素数 7 ~ 13 の 2 価の炭化水素基を表すが具体的には、表 1 に示すようなトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>1,4</sup> ] デシルメチレン基、トリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>1,4</sup> ] デカンジイル基、アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基、メチルノルボルナンジイル基、イソボルナンジイル基、テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1<sup>2,3</sup> . 1<sup>7,8</sup> ] ドデカンジイル基、メチルテトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1<sup>2,3</sup> . 1<sup>7,8</sup> ] ドデカンジイル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【 0 0 1 8 】  $R^8$  は水素原子、炭素数 1 ~ 10 の炭素水

素基を表すが、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、トリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>1,4</sup> ] デカニル基、アダマンチル基、ノルボニル基、イソボルニル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。 $x + y + z = 1$ 、 $x$  は 0 ~ 1、 $y$  は 0 . 1 ~ 1、 $z$  は 0 ~ 0 . 9 を表す。また、重合体の重量平均分子量は 1000 ~ 50000 である。

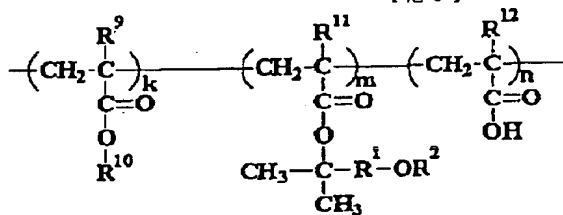
【 0 0 1 9 】

【 表 1 】

R <sup>4</sup> 、R <sup>6</sup>	基の化学構造
トリシクロ [5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ] デシルメチレン	
トリシクロ [5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ] デカンジイル	
アダマンタンジイル基	
ノルボルナンジイル基	
メチルノルボルナンジイル基	
イソボルナンジイル基	
テトラシクロ [4.4.0.1 <sup>2,5</sup> .1 <sup>7,10</sup> ] ドデカンジイル基	
メチルテトラシクロ [4.4.0.1 <sup>2,5</sup> .1 <sup>7,10</sup> ] ドデカンジイル基	

【 0 0 2 0 】

【 化 9 】



(3)

上式において、R<sup>9</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>は、水素原子あるいはメチル基を表す。また、R<sup>10</sup>は炭素数7～10の有橋環式炭化水素基、具体的には、トリシクロ [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] デシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。k+m+n=1、kは0.1～1、m

は0.1～1、nは0～0.9を表す。また、重合体の重量平均分子量は1000～500000である。

【 0 0 2 1 】 本発明の感光性樹脂組成物の構成要素である光酸発生剤は、400nm以下、好ましくは180nm～220nmの範囲の光の照射により酸を発生する光酸発生剤であることが望ましく、なおかつ先に示した本



発明における高分子化合物等との混合物が有機溶媒に十分に溶解し、かつその溶液がスピンコート等の製膜法で均一な塗布膜が形成可能なものであれば、いかなる光酸発生剤でもよい。また、単独でも、2種以上を混合して用いてもよい。

【0022】使用可能な光酸発生剤の例としては、例えば、ジャーナル・オブ・ジ・オーガニック・ケミストリー (Journal of the Organic Chemistry) 43巻、15号、3055頁～3058頁(1978年)に記載されている J. V. グリベロ(J.V. Crivello)らのトリフェニルスルホニウム塩誘導体、およびそれに代表される他のオニウム塩(例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩等の化合物)や、2, 6-ジニトロベンジルエステル類【O. ナラマス(O. Nalamasu)ら、SPIEプロシーディング、1262巻、32頁(1990年)】、1, 2, 3-トリ(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン【タクミ ウエノら、プロシーディング・オブ・PME' 89、講談社、413～424頁(1990年)】、平5-134416号公開特許公報で開示されたスルホサクシンイミド等がある。

【0023】本発明のフォトレジスト組成物において、光酸発生剤は単独でも用いられるが、2種以上を混合して用いてもよい。光酸発生剤の含有率は、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常0.2～30重量部、好ましくは1～15重量部である。この含有率が0.5重量部未満では本発明の感度が著しく低下し、パターンの形成が困難である。また30重量部を越えると、均一な塗布膜の形成が困難になり、さらに現像後には残渣(スカム)が発生し易くなる等の問題が生ずる。また高分子化合物の含有率は、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常70～99.8重量部、好ましくは85～99重量部である。本発明にて用いる溶剤として好ましいものは、高分子化合物と光酸発生剤からなる成分が十分に溶解し、かつその溶液がスピンコート法等の方法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、単独でも2種以上を混合して用いてもよい。具体的には、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エトキシエチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1, 4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチル

エーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるものではない。

【0024】また本発明のフォトレジスト組成物の「基本的な」構成成分は、上記の光酸発生剤、樹脂、溶剤であるが、必要に応じて溶解阻止剤、界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料等の他の成分を添加しても構わない。

【0025】実施例で示すように本発明の酸分解性基を有する樹脂は、アルカリ水溶液に対する溶解阻止能に優れ、また基板密着性も良好であることを確認した。さらに発明の酸分解性基を有する樹脂を含有するフォトレジスト組成物を用いると、例えばArFエキシマレーザを露光光とした解像実験において良好な矩形状の微細パターンが高感度で形成されることを確認した。

【0026】すなわち、本発明におけるフォトレジスト組成物は、220nm以下の遠紫外線を露光光としたリソグラフィにおいて、微細パターン形成用フォトレジストとして利用できる。

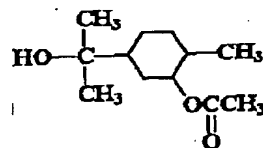
【0027】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

(合成例1) 2-アセトキシー-p-メンタン-8-オール

【0028】

【化10】



100ml丸底フラスコに40%硫酸20mlを加え、0℃に冷却する。そこにジヒドロカルベオール(Aldrich Chemical Company, Inc. (U.S.A). 製品番号21842-1) 10gを加え、2時間反応させる。その後、混合物を氷水100mlに注ぎ、水酸化ナトリウムで中和させ、析出した白色沈澱を濾別、水洗することで2, 8-ジヒドロキシー-p-メンタンを9g得た。次に、2, 8-ジヒドロキシー-p-メンタン50gをピリジン76mlに溶解し、0℃に冷却する。そして無水酢酸38mlを滴下し、さらに室温で17時間反応させる。混合物を氷水400mlに注ぎ、有機層をエーテル300mlで抽出し、0.5N塩酸、飽和食塩水、3%炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄した。エーテル層をMgSO<sub>4</sub>で乾燥し、エーテルを留去する。さらに減圧蒸留することで目的物を43.4g得た(沸点: 108-109℃/0.5mmHg)。

【0029】IR (cm<sup>-1</sup>): 3450 (νOH)、2

13

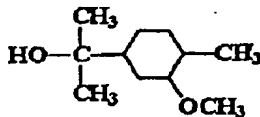
880, 2920, 2980 ( $\nu$ CH), 1720 ( $\nu$ C=O), 1250 ( $\nu$ C-O)

〔合成例2〕

2-メトキシ-p-メンタン-8-オール

〔0030〕

〔化11〕



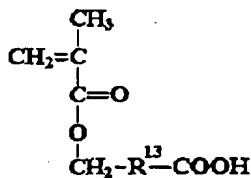
200 ml 4つ口フラスコに酢酸 $\alpha$ -テルピネール20 gと乾燥THF 50 mlを加え0℃に冷却する。雰囲気アルゴン置換した後、1 Mボラン-THF錯塩THF溶液55 mlを滴下する。0℃で1時間攪拌後、室温でさらに1時間攪拌する。その後0℃に冷却し、水8 mlを滴下し、さらに3 M NaOH水溶液18 ml、30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 12 mlを20℃以下で滴下する。その後室温で1.5時間攪拌した後、NaClで水層を飽和し、エーテル100 mlで希釈する。エーテル層を飽和食塩水、水で洗浄し、MgSO<sub>4</sub>で乾燥、エーテルを留去することで2-ヒドロキシ-8-アセトキシ-p-メンタンを20 g得た。次に2-ヒドロキシ-8-アセトキシ-p-メンタン17 gとヨウ化メチル45 mlをアセトニトリル60 mlに溶解し、そこに酸化銀23.3 gを加え、13時間還流させる。放冷後、沈澱を濾別し、残渣をカラム分離することで2-メトキシ-8-アセトキシ-p-メンタンを4.5 g得た。次に2-メトキシ-8-アセトキシ-p-メンタン4.5を95%エタノール20 mlに溶解し、そこに水酸化カリウム1.95 gを加え、1.5時間還流させる。放冷後、水150 mlで希釈し、エーテル100 mlで抽出。エーテル層を飽和食塩水、水で洗浄し、MgSO<sub>4</sub>で乾燥、エーテルを留去することで目的物を2.75 g得た。

〔0031〕IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3450 ( $\nu$ OH), 2880, 2920, 2980 ( $\nu$ CH), 1098 ( $\nu$ C-O-C)

〔合成例3〕下記構造のメタクリレートエステル(但し、R<sup>13</sup>はトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジイル基)の合成

〔0032〕

〔化12〕



塩化カルシウム乾燥管、等圧滴下ロート、温度計付き500 ml用4つ口フラスコに、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジメタノール (Aldrich

14

Chemical Company, Inc. (U.S.A.)、製品番号B4.590-9) 50 g (0.25 mol)、乾燥ピリジン25.76 g (0.25 mol)、乾燥テトラヒドロフラン300 mlを仕込んだ、攪拌後均一溶液とした後、氷水浴にて冷却した。この溶液をテフロンバーにて激しく攪拌しながら、塩化メタクリロイル (東京化成(株) 26.53 g (0.25 mol)) を乾燥テトラヒドロフラン100 mlに溶解した溶液を滴下ロートからゆっくり滴下した。滴下終了後、攪拌しながら氷水浴中で1時

10 間、引き続き室温で10時間反応させた。沈澱を濾別後、濾液を集め減圧下で溶媒を留去した。残渣を塩化メチレン500 mlに溶解後、この溶液を0.5 N塩酸、飽和食塩水、3%炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水の順で洗浄した。塩化メチレン層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過。エバポレータを用い溶媒を除去して得られた残渣を、シリカゲルカラムで分離精製することにより粘性液体のトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジメタノールモノメタクリレート29.6 g得た(収率44%)。次に、塩化カルシウム乾燥管、等圧滴下ロート、温度計付き100 ml用4つ口フラスコに、ジクロム酸ピリジニウム24.9 g (66.2 mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド40 mlを仕込んだ。攪拌後均一溶液とした後、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジメタノールモノメタクリレート5 g (18.9 mmol)をN,N-ジメチルホルムアミド10 mlに溶解した溶液を滴下した。滴下終了後、室温で10時間反応させた。反応溶液を水500 mlで希釈し、有機層をジエチルエーテルで抽出した(150 ml $\times$ 3)。エーテル層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過した。エバポレータを用い溶媒を除去して得られた残渣を、シリカゲルカラムで分離精製することにより目的物を2.12 g得た(粘性液体、収率40%)。

〔0033〕IRは島津製作所IR-470型、<sup>1</sup>H-NMRはブルカー社AMX-400型の分析装置を用いて測定した。

〔0034〕元素分析値(重量%)

C: 69.4 (69.0)

H: 8.3 (8.0)

但し、括弧内の数値はC<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (MW=278.3474)の計算値を表す。

〔0035〕IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2400~3350 ( $\nu$ OH), 2950 ( $\nu$ CH), 1696 ( $\nu$ C=O), 1626 ( $\nu$ C=C), 1166 ( $\nu$ C-O)

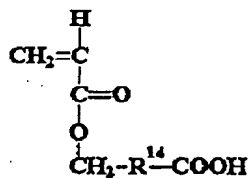
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 0.95~2.74 (m, 14 H), 1.95 (s, 3 H), 3.88~4.17 (m, 2 H), 5.55 (d, J=1.5 Hz, 1 H), 6.1 (s, 1 H), 9.58~10.8 (br s, 1 H)

15

(合成例4) 下記構造のアクリレートエステル(但し、 $R^{14}$ はトリシクロ[5.2.1.0<sup>1,2</sup>]デカン-4,8-ジイル基)の合成

[0036]

[化13]



合成例1と同様に、但し、塩化メタクリロイルに代えて、塩化アクリロイルを用いて合成を行った(粘性液体、収率20%)。

[0037] 元素分析値(重量%)

C: 68.6(68.2)

H: 8.0(7.6)

但し、括弧内の数値は $C_{12}H_{10}O_4$ (MW=264.3206)の計算値を表す。

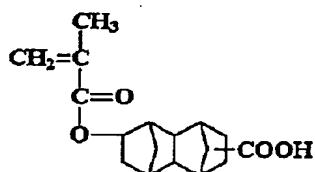
[0038] IR( $cm^{-1}$ ): 2400~3350( $\nu$  OH)、2950( $\nu$  CH)、1700( $\nu$  C=O)、1630( $\nu$  C=C)、1168( $\nu$  C-O)

$^1H$ -NMR(CDC1<sub>3</sub>、内部標準物質:テトラメチルシラン) ppm: 0.95~2.74(m, 14H)、3.88~4.17(m, 2H)、5.6~6.4(m, 3H)、9.58~10.8(br s, 1H)

(合成例5) 下記構造のメタクリレートエステル

[0039]

[化14]



200ml 4つ口フラスコに8-*t*-ブチトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ードデセン10gと乾燥THF25mlを加え0℃に冷却する。雰囲気アルゴン置換した後、1Mボラン-THF錯塩THF溶液20mlを滴下する。0℃で1時間攪拌後、室温でさらに1時間攪拌する。その後0℃に冷却し、水3mlを滴下し、さらに3MNaOH水溶液6.6ml、30% $H_2O_2$ 4.3mlを20℃以下で滴下する。その後室温で1.5時間攪拌した後、NaClで水層を飽和し、エーテル100mlで希釈する。エーテル層を飽和食塩水、水で洗浄し、 $MgSO_4$ で乾燥、エーテルを留去することでヒドロキシ-8-*t*-ブチトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン10gを得た(収率94

16

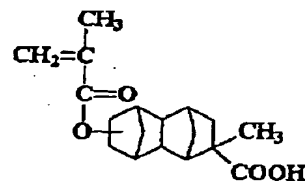
%)。次にヒドロキシ-8-*t*-ブチトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン7.7g(0.0276mol)とピリジン2.19g(0.0276mol)を乾燥THF40mlに溶解する。0℃に冷却後、メタクリル酸クロリド28.9g(0.0276mol)をTHF10mlに溶解したものを滴下する。1時間攪拌後、さらに室温で1晩反応させる。析出したピリジン塩酸塩を濾別し、濾液を濃縮後塩化メチレン100mlで希釈し、5%塩酸、3%NaOH:CO<sub>2</sub>、飽和食塩水の順で洗浄し、 $MgSO_4$ で乾燥する。塩化メチレンを留去し、カラム分離(ヘキサン/酢エチ=10/1)することで*t*-ブチトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカニルメタクリレートを得た(収率47%)。次に上記方法で得たメタクリレート3gをトルエン20mlに溶解する。そこにトリフルオロメタンスルホン酸10滴を加え、室温で5時間攪拌する。トルエン層を飽和食塩水で洗浄し、3%NaCO<sub>3</sub>で抽出する。水層を5%塩酸で酸性にし、有機層をエーテルで抽出する飽和食塩水、水で洗浄し、 $MgSO_4$ で乾燥。カラム精製(ヘキサン/酢エチ=1/1)することで目的物を1.68g得た(粘性液体、収率67%)。

[0040]  $^1H$ -NMR(CDC1<sub>3</sub>、内部標準物質:テトラメチルシラン) ppm: 1.1~1.9(9H, m)、2.1~2.7(6H, m)、4.98(1H, s)、5.52(1H, s)、6.05(1H, s)、10.5~12.4(1H, br s): IR( $cm^{-1}$ ) 2800~3400( $\nu$  OH)、3048、2960( $\nu$  CH)、1710、1700( $\nu$  C=O)、1632( $\nu$  C=C)、1170( $\nu$  C-O)

(合成例6) 下記構造のメタクリレートエステル

[0041]

[化15]



合成例5と同様に、但し8-*t*-ブチトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ードデセンに代えて8-メチル-8-*t*-ブチトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ードデセンを用いて合成を行った(粘性液体、収率50%)。

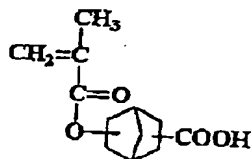
[0042] IR( $cm^{-1}$ ) 2800~3400( $\nu$  OH)、3048、2960( $\nu$  CH)、1710、1700( $\nu$  C=O)、1632( $\nu$  C=C)、1170( $\nu$  C-O)

(合成例7) 下記構造のメタクリレートエステル

17

【0043】

【化16】



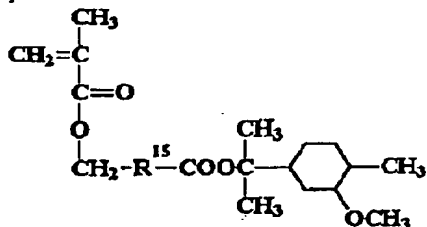
合成例5と同様に、但し8-*t*-ブチトキシカルボニル  
テトラシクロ[4.4.0.1<sup>1,5</sup>.1<sup>2,6</sup>]-3-オ  
デセンに代えてノルボルネンカルボン酸-*t*-ブチルエ  
テルを用いて合成を行った。

【0044】IR (cm<sup>-1</sup>) 2400~3600 (νOH)、2960, 2880 (νCH)、1704 (νC=O)、1628 (νC=C)、1168 (νC-O)  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 1.25~2.05 (6H)、1.92 (3H)、2.3~2.85 (3H)、4.69~4.74 (1H)、5.53 (1H)、6.06 (1H)

(合成例8) 下記構造のメタクリレートエステル(但し、R<sup>15</sup>はトリシクロ[5.2.1.0<sup>1,4</sup>]デカン-4,8-ジイル基)の合成

【0045】

【化17】



合成例3で得たビニルモノマー4.11gとトリフルオロ酢酸無水物12.4gをトルエン10mlに溶解し、0℃に冷却する。そこに合成例2で得たアルコール2.75gを滴下し、さらに1時間反応させる。反応混合物をエーテル50mlで希釈し、エーテル層を5%水酸化ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し、MgSO<sub>4</sub>で乾燥。カラム精製することで目的物を1.5g得た(粘性液体、収率20%)。

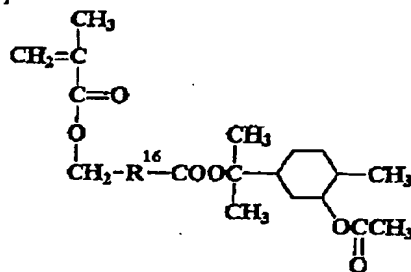
【0046】<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 0.98 (d, 3H)、1~2.6 (m, 22H)、1.38~1.45 (6H)、1.95 (s, 3H)、3.9~4.05 (m, 2H)、5.55 (s, 1H)、6.1 (s, 1H); IR (cm<sup>-1</sup>) 2820, 2872, 2952 (νCH)、1720 (νC=O)、1634 (νC=C)、1166 (νC-O)

(合成例9) 下記構造のメタクリレートエステル(但し、R<sup>16</sup>はトリシクロ[5.2.1.0<sup>1,4</sup>]デカン-4,8-ジイル基)の合成

18

【0047】

【化18】



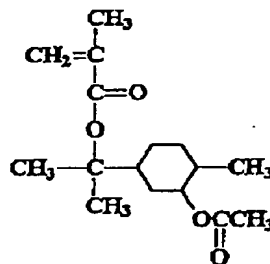
合成例8と同様に、但し合成例2で得たアルコールに代えて合成例1で得たアルコールを用いて合成を行った(粘性液体、収率48%)。

【0048】<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 0.9 (d, 3H)、1~1.19 (m, 3H)、1.36~2.65 (m, 19H)、1.39~1.42 (6H)、1.95 (s, 3H)、2.06 (s, 3H)、3.89~4.02 (m, 2H)、4.4~4.5 (m, 1H)、5.55 (s, 1H)、6.1 (s, 1H); IR (cm<sup>-1</sup>) 2880, 2950 (νCH)、1720 (νC=O)、1634 (νC=C)、1166 (νC-O)

(合成例10) 下記構造のメタクリレートエステル

【0049】

【化19】



合成例1で得た2-アセトキシ-p-メンタン-8-オール16gとピリジン6.5gを乾燥THF80mlに溶解し、氷冷する。そこにメタクリル酸クロリド8.5gを乾燥THFに溶解したものを滴下する。その後室温で10時間反応させる。析出したピリジン塩酸塩を濾別し、濾液を濃縮する。残渣をエーテル100mlで希釈し、この溶液を0.5N塩酸、飽和食塩水、3%炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水の順で洗浄した。エーテル層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過。エバポレータを用い溶媒を除去し、残渣をシリカゲルカラム(留出溶媒: ヘキサン/酢酸エチル=3/1)で精製することで目的物を10g得た(粘性液体、収率47%)。

【0050】IR (cm<sup>-1</sup>) 2880, 2950 (νCH)、1722 (νC=O)、1632 (νC=C)、1165 (νC-O)

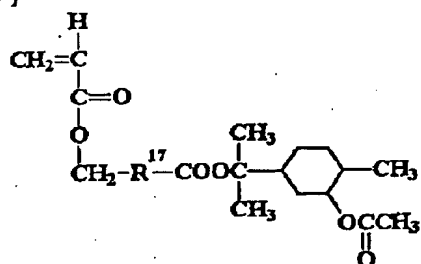
(合成例11) 下記構造のメタクリレートエステル(但し、R<sup>17</sup>はトリシクロ[5.2.1.0<sup>1,4</sup>]デカン-

19

4, 8-ジイル基)

【0051】

【化20】



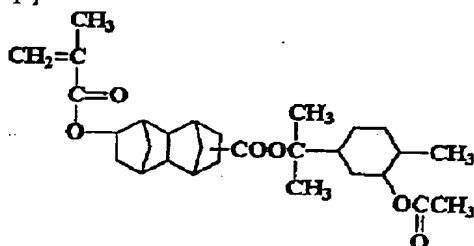
合成例 9 と同様に、但し合成例 3 で得たビニルモノマーに代えて合成例 4 で得たビニルモノマーを用いて合成を行った（粘性液体、収率 40 %）。

【0052】IR (cm<sup>-1</sup>) 2880, 2952 (νCH), 1718 (νC=O), 1630 (νC=C), 1164 (νC-O)

（合成例 12）下記構造のメタクリレートエステル

【0053】

【化21】



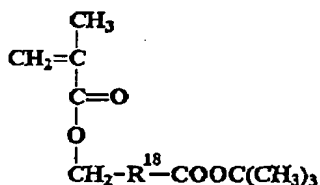
合成例 9 と同様に、但し合成例 3 で得たビニルモノマーに代えて合成例 5 で得たビニルモノマーを用いて合成を行った（粘性液体、収率 50 %）。

【0054】IR (cm<sup>-1</sup>) 2880, 2952 (νCH), 1718 (νC=O), 1634 (νC=C), 1242, 1162 (νC-O)

（合成例 13）下記構造のメタクリレートエステル（但し、R<sup>18</sup>はトリシクロ[5.2.1.0<sup>1,5</sup>]デカン-4, 8-ジイル基)

【0055】

【化22】



合成例 8 と同様に、但し合成例 2 で得たアルコールに代えて t-ブチルアルコールを用いて合成を行った（収率 47 %）。

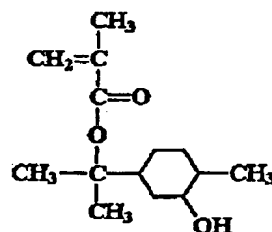
【0056】<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 内部標準物質：テトラメチルシラン) ppm 0.95~2.8

20

(m, 1.4H), 1.43 (s, 9H), 1.95 (s, 3H), 3.9~4.07 (m, 2H), 5.55 (s, 1H), 6.1 (s, 1H) : IR (cm<sup>-1</sup>) 2950, 2880 (νCH), 1716 (νC=O), 1630 (νC-O), 1152 (νC-O) (合成例 14) 下記構造のメタクリレートエステル

【0057】

【化23】

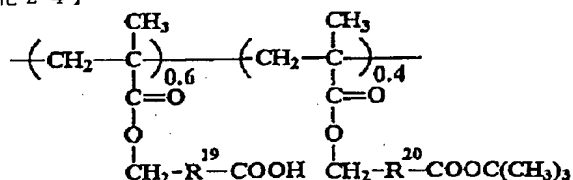


合成例 10 で得たメタクリレートエステル 5 g を 80 % メタノール 30 ml に溶解し、そこに炭酸カリウム 1.22 g 加え、40℃で1時間反応させる。反応混合物をエーテル 50 ml で希釈し、飽和食塩水、水の順で洗浄した。エーテル層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過。エバポレータを用いて溶媒を除去し、残渣をシリカゲルカラム（留出溶媒：ヘキサン/酢酸エチル=1/1）で精製することで目的物を 1 g 得た（粘性液体、収率 23 %）。

【0058】IR (cm<sup>-1</sup>) 3100~3600 (νOH), 2870, 2948 (νCH), 1715 (νC=O), 1630 (νC=C), 1166 (νC-O) (合成例 15) 下記構造の樹脂（但し、R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>はトリシクロ[5.2.1.0<sup>1,5</sup>]デカン-4, 8-ジイル基)

【0059】

【化24】



塩化カルシウム管付き還流管を付けた 200 ml ナスflasコ中、合成例 3 で得たビニルモノマー 8.88 g と合成例 13 で得たビニルモノマー 7.11 g を乾燥テトラヒドロフラン 100 ml に溶解し、そこに AIBN 658 mg (4.0 mmol · l<sup>-1</sup>) を加え、60~65℃で攪拌する。2時間後放冷し、反応混合物をリグロイン 800 ml に注ぎ、析出した沈殿を濾別する。さらにもう一度再沈精製を行うことにより目的物を 9.96 g 得た（収率 62 %）。

【0060】分子量：MW=29200, MW/MN=2.21 (ポリスチレン換算)

（実施例 1）合成例 3 で得られたビニルモノマーと合成

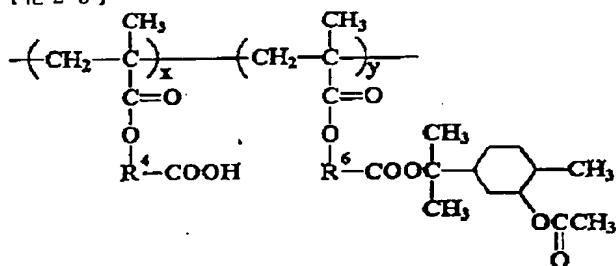
50

21

例 9 で得られたビニルモノマーの共重合体（一般式（2）において、 $R^1$  がメチルシクロヘキサンジイル基、 $R^2$  がアセチル基、 $R^3$ 、 $R^4$  がメチル基、 $R^5$ 、 $R^6$  がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,4</sup>]デシルメチレン基、 $z$  が 0）の合成

【0061】

【化25】



塩化カルシウム管付き還流管を付けた 100 ml ナスフラスコ中、合成例 3 で得たビニルモノマー 4.42 g と合成例 9 で得たビニルモノマー 5.02 g を乾燥テトラ

22

ヒドロフラン 50 ml に溶解し、そこに AIBN 410 mg (5.0 mmol · l<sup>-1</sup>) を加え、60 ~ 65 °C で攪拌する。2 時間後放冷し、反応混合物をリグロイン 50 ml に注ぎ、析出した沈殿を濾別する。さらにもう一度再沈精製を行うことにより目的物を 4.7 g 得た（収率 50 %）。また、このときの共重合比は <sup>1</sup>H-NMR の積分比から 6 : 4 であった（ $x = 0.6$ ,  $y = 0.4$ ）。

【0062】分子量：MW = 25400, MW/MN =

10 2.15（ポリスチレン換算）

（実施例 2, 3）実施例 1 と同様に、但し合成例 3 で得たビニルモノマーと合成例 9 で得たビニルモノマーの仕込み比を代えて重合した。得られた重合体の共重合比（ $x/y$ ）、および重量平均分子量（MW）を以下の表 2 に示す

【0063】

【表2】

	仕込み比	$x/y$	重量平均分子量 (MW)
実施例 2	0.2/0.8	0.21/0.79	27000
実施例 3	0.8/0.2	0.8/0.2	28200

（実施例 4, 5）実施例 1 と同様に、但し AIBN の量（濃度）を代えて重合した。以下の表 3 に、重合体の共重合比（ $k/m$ ）、重量平均分子量（MW）を示す。

【0064】

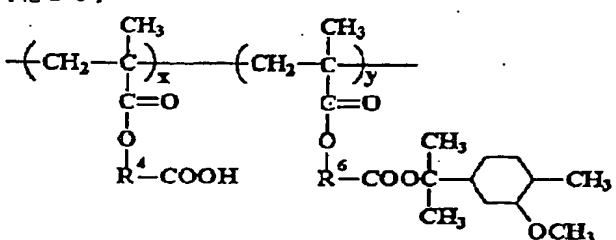
【表3】

	AIBN 濃度	$x/y$	重量平均分子量 (MW)
実施例 4	10 mmol · l <sup>-1</sup>	0.59/0.41	86000
実施例 5	90 mmol · l <sup>-1</sup>	0.6/0.4	3500

（実施例 6）合成例 3 で得られたビニルモノマーと合成例 8 で得られたビニルモノマーの共重合体（一般式（2）において、 $R^1$  がメチルシクロヘキサンジイル基、 $R^2$  がメチル基、 $R^3$ 、 $R^4$  がメチル基、 $R^5$ 、 $R^6$  がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,4</sup>]デシルメチレン

【0065】

【化26】



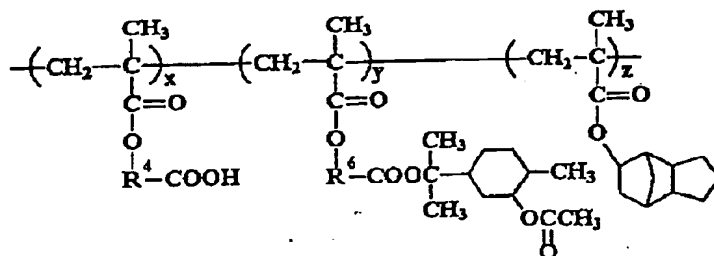
実施例 1 と同様に、但し合成例 9 で得たビニルモノマーに代えて合成例 8 で得たビニルモノマーを用いて重合した。得られた重合体の共重合比は 6 : 4 であった（ $x = 0.6$ ,  $y = 0.4$ ）。

【0066】分子量：MW = 24600, MW/MN =

2.32（ポリスチレン換算）  
（実施例 7）合成例 3 で得られたビニルモノマーと合成例 9 で得られたビニルモノマーとトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,4</sup>]デシルメタクリレートとの 3 元共重合体（一式（2）において、 $R^1$  がメチルシクロヘキサンジイル基、 $R^2$  がアセチル基、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  がメチル基、 $R^6$  がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,4</sup>]デシルメチレン基、 $R^7$  がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,4</sup>]デシル基）の合成

【0067】

【化 27】



塩化カルシウム管付き還流管を付けた 100 ml ナス  
ラスコ中、合成例 3 で得たビニルモノマー 1.8 g と合  
成例 9 で得たビニルモノマー 1.84 g とトリシクロ  
[5.2.1.0<sup>1,4</sup>] デシルメタクリレート (日立化  
成 (株) 商品番号 FA-513M) 0.57 g を乾燥テ  
トラヒドロフラン 26 ml に溶解し、そこに AIBN 2  
14 mg (5.0 mmol · l<sup>-1</sup>) を加え、60~65℃  
で撹拌する。2 時間後放冷し、反応混合物をリグロイン  
300 ml に注ぎ、析出した沈殿を濾別する。さらにも  
う一度再沈精製を行うことにより目的物を 2.4 g 得た  
(収率 57%)。また、このときの共重合比は <sup>1</sup>H-N  
MR の積分比から 5 : 3 : 2 であった (x = 0.5, y

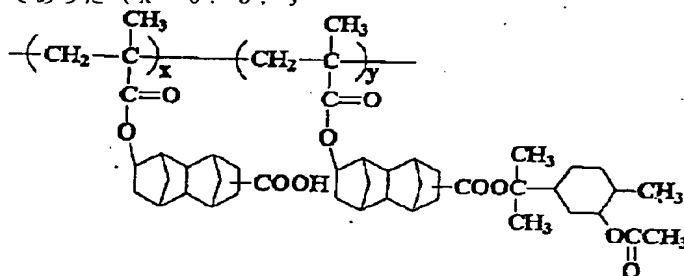
10 = 0.3, z = 0.2)。

【0068】分子量: MW = 23200, MW/MN =  
2.37 (ポリスチレン換算)

(実施例 8) 合成例 5 で得られたビニルモノマーと合成  
例 12 で得られたビニルモノマーの共重合体 (一般式  
(2) において、R<sup>1</sup> がメチルシクロヘキサジイル  
基、R<sup>2</sup> がアセチル基、R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> がメチル基、R<sup>5</sup>,  
R<sup>6</sup> がテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>3,6</sup>] ド  
デカンジイル基、z が 0) の合成

【0069】

20 【化 28】



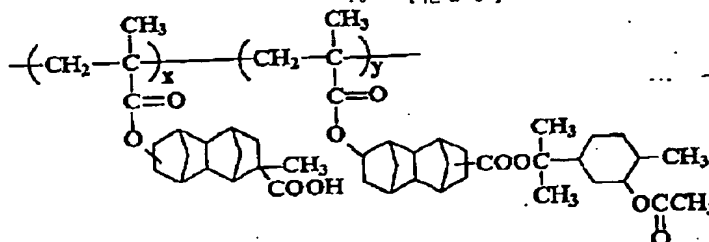
塩化カルシウム管付き還流管を付けた 100 ml ナス  
ラスコ中、合成例 5 で得たビニルモノマー 4.3 g と合  
成例 12 で得たビニルモノマー 4.8 g を乾燥テトラヒ  
ドロフラン 50 ml に溶解し、そこに AIBN 410 mg  
(5.0 mmol · l<sup>-1</sup>) を加え、60~65℃で撹拌  
する。2 時間後放冷し、反応混合物をリグロイン 500  
ml に注ぎ、析出した沈殿を濾別する。さらにもう一度  
再沈精製を行うことにより目的物を 4.19 g 得た (収  
率 46%)。また、このときの共重合比は <sup>1</sup>H-NMR  
の積分比から 6 : 4 であった (x = 0.6, y = 0.  
4)。

30 【0070】分子量: MW = 21200, MW/MN =  
2.27 (ポリスチレン換算)

(実施例 9) 合成例 6 で得られたビニルモノマーと合成  
例 12 で得られたビニルモノマーの共重合体 (一般式  
(2) において、R<sup>1</sup> がメチルシクロヘキサジイル  
基、R<sup>2</sup> がアセチル基、R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> がメチル基、R<sup>5</sup> が  
メチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>3,6</sup>] ド  
デカンジイル基、R<sup>6</sup> がテトラシクロ [4.4.0.  
1<sup>2,5</sup>.1<sup>3,6</sup>] ドデカンジイル基、z が 0) の合成

【0071】

40 【化 29】



実施例 8 と同様に、但し合成例 5 で得たビニルモノマー  
に代えて合成例 6 で得たビニルモノマーを用いて重合し

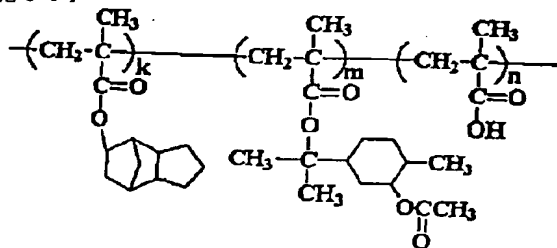
た。得られた重合体の共重合比は 6 : 4 であった (x =  
0.6, y = 0.4)。

【 0 0 7 2 】 分子量：MW = 2 2 6 0 0，MW / MN = 2. 3 (ポリスチレン換算)

(実施例 1 0) トリシクロデシルメタクリレートと合成例 1 0 で得たビニルモノマーとメタクリル酸の共重合体 (一般式 (3) において、R<sup>1</sup> がメチルシクロヘキサジイル基、R<sup>2</sup> がアセチル基、R<sup>3</sup>，R<sup>4</sup>，R<sup>5</sup> がメチル基、R<sup>6</sup> がトリシクロデシル基) の合成

【 0 0 7 3 】

【化 3 0】



塩化カルシウム管付き還流管を付けた 1 0 0 m l ナスフラスコ中、トリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>1,4</sup> ] デシルメタクリレート (日立化成 (株) 商品番号 F A - 5 1 3 M) 5 g、合成例 1 0 で得たビニルモノマー 3. 8 5 g、メタクリル酸 0. 7 8 g を乾燥テトラヒドロフラン 5 0 m l に溶解し、そこに w A I B N 4 1 0 m g (5 0 m m o l · l<sup>-1</sup>) を加え、6 0 ~ 6 5 °C で攪拌する。2 時間後放冷し、反応混合物をリグロイン 5 0 0 m l に注ぎ、析出した沈殿を濾別する。さらにもう一度再沈精製を行うことにより目的物を 5. 2 g 得た (収率 5 4 %)。また、このときの共重合比は <sup>1</sup>H-NMR の積分比から 5 : 3 : 2 であった (k = 0. 6, m = 0. 5, n = 0. 2)。

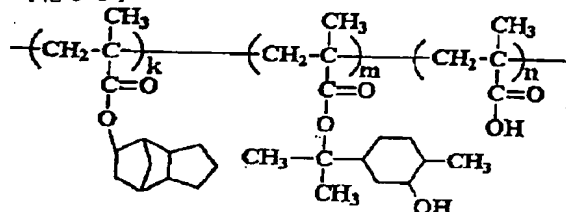
【 0 0 7 4 】 分子量：MW = 2 3 4 0 0，MW / MN = 2. 1 6 (ポリスチレン換算)

(実施例 1 1) トリシクロデシルメタクリレートと合成

例 1 4 で得たビニルモノマーとメタクリル酸の共重合体 (一般式 (3) において、R<sup>1</sup> がメチルシクロヘキサジイル基、R<sup>2</sup> が水素原子、R<sup>3</sup>，R<sup>4</sup>，R<sup>5</sup> がメチル基、R<sup>6</sup> がトリシクロデシル基) の合成

【 0 0 7 5 】

【化 3 1】



実施例 1 0 と同様に、但し合成例 1 0 で得たビニルモノマーに代えて合成例 1 4 で得たビニルモノマーを用いて重合した。得られた重合体の共重合比は 5 : 3 : 2 であった (k = 0. 6, m = 0. 5, n = 0. 2)。

【 0 0 7 6 】 分子量：MW = 2 1 6 0 0，MW / MN = 2. 2 5 (ポリスチレン換算)

(実施例 1 2) 実施例 1 で得た樹脂 2 g をジエチレングリコールジメチルエーテル 1 0 g に溶解し、さらに 0. 2 μm のテフロンフィルターを用いて濾過した。次に 3 インチシリコン基板上にスピンコート塗布し、9 0 °C、6 0 秒間ホットプレート上でベーキングを行い、膜厚 0. 7 μm の薄膜を形成した。得られた膜の 2. 3 8 % テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液に対する溶解速度を測定した。その結果を表 4 に示す。同様にして、実施例 6 で得た樹脂についても測定した。なお比較例として合成例 1 5 で得た樹脂の結果も示す。

【 0 0 7 7 】

【表 4】

	溶解速度 (μm/sec)
実施例 1	2. 10 × 10 <sup>-3</sup>
実施例 6	3. 68 × 10 <sup>-3</sup>
合成例 1 5	4. 32 × 10 <sup>-3</sup>

上記の結果から、本発明の酸分解性基を有する樹脂は、従来用いられてきた t-ブチル基を有する樹脂に比べ、酸分解性基を有するユニットの割合が同じ (y = 0. 4) でも溶解速度が遅く、優れた溶解阻止能を有することが示された。

(実施例 1 3) 実施例 1 で得た樹脂 2 g をジエチレングリコールジメチルエーテル 1 0 g に溶解し、さらに 0. 2 μm のテフロンフィルターを用いて濾過した。次に 3 インチシリコン基板上にスピンコート塗布し、9 0 °C、

6 0 秒間ホットプレート上でベーキングを行い、膜厚 0. 7 μm の薄膜を形成した。得られた膜を日電アネルバ製 DEM 4 5 1 リアクティブイオンエッチング (RIE) 装置を用いて CF<sub>4</sub> ガスに対するエッチング速度を測定した (エッチング条件：Power = 1 0 0 W、圧力 = 5 Pa、ガス流量 = 3 0 s c c m)。その結果を表 5 に示す。同様にして、実施例 8、および実施例 1 0 で得た樹脂についてもエッチング速度を測定した。なお比較例としてノボラックレジスト (住友化学社製 PFI-



15A)、K r Fレジストのベース樹脂として使用されているポリ(ビニルフェノール)、および分子構造に有橋環式炭化水素基を持たない樹脂であるポリ(メチルメタクリレート)塗布膜の結果も示す。なおエッチング速

度はノボラックレジストに対して規格化した。

【0078】

【表5】

	エッチング速度(相対比)
実施例1	1.2
実施例8	1.1
実施例10	1.3
ポリ(メチルメタクリレート)	1.9
ポリ(ビニルフェノール)	1.2
ノボラックレジスト(PFI-15A)	1

上記の結果から、本発明で用いた樹脂はCF<sub>3</sub>ガスに対するエッチング速度が遅く、ドライエッチング耐性に優れていることが示された。

(実施例14) 下記の組成からなるレジストを調製した。

【0079】 (a) 樹脂(実施例1) : 2g

(b) 光酸発生剤(トリフェニルスルホニウムトリフレート) : 0.02g

(c) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート : 10.5g

上記混合物を0.2μmのテフロンフィルターを用いて濾過し、レジストを調製した。3インチ石英基板上に上記レジストをスピンコート塗布し、90℃で1分間ホットプレート上でバークし、膜厚1μmの薄膜を形成した。得られた膜の透過率の波長依存性を紫外可視分光光度計を用いて測定した。193.4nmにおける透過率を表6に示す。同様にして、実施例8、および実施例10で得た樹脂についても測定した。

【0080】

30 【表6】

	透過率(%/μm)
実施例1の樹脂を含有するレジスト	56
実施例8の樹脂を含有するレジスト	57
実施例10の樹脂を含有するレジスト	60

上記の結果から、本発明のフォトリソレジスト組成物は、単層レジストとして十分な透明性を示すことを確認した。

(実施例15) 実施例14で示したレジストを用い、空素で十分バージされた密着型露光実験機中にSi基板上に0.5μm厚に成膜したウェハを静置した。石英板上にクロムでパターンを描いたマスクをレジスト膜上に密着させ、そのマスクを通してArFエキシマレーザ光を照射した。その後すぐさま90℃、60秒間ホットプレート上でバークし、液温23℃の1.19% TMAH水溶液で60秒間浸漬法による現像を行い、続けて60

40 秒間純水リンス処理をそれぞれ行った。この結果、レジスト膜の露光部分のみが現像液に溶解除去され、ポジ型のパターンが得られた。この結果、レジスト膜の露光部分のみが現像液に溶解除去され、ポジ型のパターンが得られた。また走査電子顕微鏡(SEM、日立製作所製、SE-4100)にて解像したパターンを観察したが、パターン剥がれ等の現象はみられなかった。表7に感度、および解像度の結果を示す。

【0081】

【表7】

	解像度 ( $\mu\text{mL/S}$ )	感度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )
実施例 1 の樹脂を含有するレジスト	0.20	5
実施例 8 の樹脂を含有するレジスト	0.18	8
実施例 10 の樹脂を含有するレジスト	0.20	6

以上の結果から、本発明のフォトレジスト組成物は、優れた解像特性を有することがわかった。またパターン剥がれ等の現象がなかったことから、基板密着性にも優れたことが確認できた。

【0082】

【発明の効果】以上に説明したことから明らかなように、本発明の酸分解性基を有する樹脂を含有する化学増

幅型フォトレジスト組成物は、220nm以下の遠紫外領域に対して高い透明性を有し、また溶解阻止能、エッチング耐性に優れ、かつ遠紫外線特にArFエキシマレーザを露光光とするフォトレジストに最適である。さらに本発明のフォトレジスト組成物を用いることで半導体素子製造に必要な微細パターン形成が可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 悦雄  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07252324 A**(43) Date of publication of application: **03 . 10 . 95**

(51) Int. Cl.

**C08F220/28****C07C 69/54****C08F220/26****G03F 7/004****G03F 7/039****H01L 21/027**(21) Application number: **06280695**(22) Date of filing: **15 . 11 . 94**(30) Priority: **31 . 01 . 94 JP 06 9030**(71) Applicant: **NEC CORP**(72) Inventor: **NAKANO KAICHIRO  
IWASA SHIGEYUKI  
HASEGAWA ETSUO**(54) **VINYL MONOMER, ITS POLYMER AND  
PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION MADE  
BY USING THIS POLYMER**

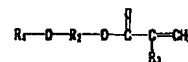
0 at the same time; and (n) is 10 to 500.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

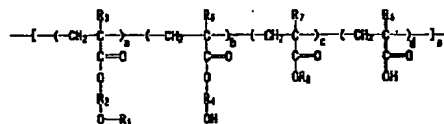
(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a compound suitable for a photosensitive resin composition effective for exposure to far ultraviolet rays of a wavelength of at most 220nm by introducing an alicyclic hydrocarbon residue, a polar group and a polar conversion site residue comprising a hydroxyl group bound to a bridged cyclic hydrocarbon group.

**CONSTITUTION:** A polymer represented by formula II and derived from a vinyl monomer represented by formula I. In formula I,  $R_1$  is H, t-butoxycarbonyl, tetrahydropyran-2-yl, etc.;  $R_2$  is a 7-12C hydrocarbon residue having a bridged cyclic hydrocarbon group; and  $R_3$  is H or methyl. In formula II,  $R_1$  and  $R_6$  are each H, t-butoxycarbonyl, tetrahydropyran-2-yl, etc.;  $R_2$  and  $R_4$  are each a 7-12C hydrocarbon residue having a bridged cyclic hydrocarbon group;  $R_3$ ,  $R_5$ ,  $R_7$  and  $R_8$  are each H or methyl; (a) is 0 to 0.9, (b) is 0 to 0.9, (c) is 0 to 0.7, and (d) is 0 to 0.5, provided that  $a+b+c+d=1$  and except for the case where (a) and (b) are



I



II